

Wolfgang Pluschkell

ANALYSE EINES METALLURGISCHEN PROZESSES:
ENTSCHWEEFELUNG VON ROHEISENSCHMELZEN NACH DEM RÜHRVERFAHREN.

Vortrag, gehalten am 5.12.1973 in Clausthal
(hüttentechnisches Colloquium)

Während der Erstarrung von Stahlschmelzen scheiden sich in der vorrückenden Erstarrungsfront Mangansulfide aus. Ihre Form und Größe hängt von der Erstarrungsgeschwindigkeit und der Zusammensetzung der Schmelze ab. Der Partikeldurchmesser beträgt in Ausnahmefällen bis zu 50 μm ; liegt aber in den meisten Fällen unter 20 μm . Diesen "kleinen Ursachen" müssen leider "große Wirkungen" zugeschrieben werden. Mangansulfide sind nämlich bei Warmwalztemperaturen leicht verformbar und bilden entsprechend den geometrischen Streckverhältnissen, denen der Werkstoff unterworfen wird, kürzere oder längere Sulfidzeilen, wie aus Bild 1 beispielhaft hervorgeht. Es handelt sich hierbei um ein auf 12 mm warmgewalztes Grobblech.

Sulfidzeilen tragen wesentlich zur Anisotropie der technologischen Eigenschaften des Werkstoffes in Längs-, Quer- und Senkrechtrichtung bei. Sulfidzeilen verursachen Oberflächenfehler beim Biegen und Abkanten von Zieh- und Tiefziehgüten. Sulfidzeilen unterstützen die Brucheinleitung und Bruchausbreitung bei schlagartigen Biegebeanspruchungen. An der Werkstoffoberfläche frei liegende Sulfidzeilen sind bevorzugte Angriffspunkte für eine lokal konzentrierte Korrosion. Kurz: Sulfidzeilen stellen ein erhebliches Sicherheitsrisiko dar.

Die therapeutische Gegenmaßnahme liegt auf der Hand: Der Schwefelgehalt des Stahles muß auf kleinere Werte gesenkt werden als bisher üblich. Übliche Schwefelgehalte liegen heute zwischen 0,030 und 0,020 Gew.-%; in Sonderfällen um 0,015 %. In Bild 2 ist die Kerbschlagzähigkeit von Warmbreitbandstahl in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt dargestellt. Nach dieser Untersuchung zeichnen sich enorme Verbesserungsmöglichkeiten ab: Die Senkung des Schwefelgehaltes von 0,020 auf 0,006 % führt zu dreifach höheren Kerbschlagzähigkeitswerten. Das Ziel, das hiermit gesteckt wird, ist überaus ehrgeizig, da es nichts anderes bedeutet, als daß im großtechnischen Maßstab ein Stahlbegleitelement auf ein Spurenelement zurückgeführt werden soll.

Darüberhinaus ist eine weitere Verbesserung der Werkstoffeigenschaften dadurch möglich, daß der unvermeidbare Restgehalt an Schwefel als unverformbares Sulfid ausgefällt wird. Hierfür eignen sich die Legierungselemente Cer, Titan und Zirkon. Bild 3 zeigt die Ausbildung von Titansulfid in einem warmgewalzten Grobblech. Eine Zeilenbildung und die damit verbundene Beeinträchtigung der Werkstoffeigenschaften tritt nicht mehr auf.

Die oben genannten, extrem niedrigen Schwefelgehalte sind im normalen Verfahrensablauf der Stahlerzeugung unerreichbar. Für dieses Ziel sind zusätzliche Verfahrensschritte notwendig, die als Feinentschwefelung bezeichnet werden. Die Feinentschwefelung kann an Roheisenschmelzen oder an Stahlschmelzen erfolgen. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, sei hier angemerkt, daß die Entschwefelung von Stahlschmelzen nur mit schwefelaffinen Elementen - wie Cer, Zirkon oder Kalzium - vorgenommen werden kann. Die erwähnten Metalle besitzen aber gleichzeitig eine große Affinität zu Sauerstoff und teilweise auch zu Stickstoff. Diese konkurrierenden Reaktionen können nur mit beträchtlichem Aufwand halbwegs unter Kontrolle gebracht werden. Demgegenüber zeichnen sich die in den letzten Jahren entwickelten Roheisenentschwefelungsverfahren durch eine große Treffsicherheit aus. Die Entschwefelung von Roheisenschmelzen kann mit Kalziumkarbid, mit Kalziumcyanamid oder mit Kalk unter Zusatz von Erdgas erfolgen. Das verfahrenstechnische Hauptproblem dieser Prozesse liegt in der Herbeiführung ausreichender Kontaktzeiten zwischen den pulverförmigen Raffinationsmitteln und der Roheisenschmelze.

In diesem Vortrag soll nur ein Verfahren eingehend behandelt werden: die Entschwefelung von Roheisenschmelzen mit Kalk und Erdgas nach dem Rührverfahren. Im Vordergrund steht die Deutung der Entschwefelungskinetik; betriebstechnische Einzelheiten werden nur soweit mitgeteilt, wie sie zum Verständnis der kinetischen Aspekte von Bedeutung sind.

Die Entschwefelung von Roheisenschmelzen nach dem Rührverfahren findet in betriebsüblichen Roheisenübergabepfannen statt. Bild 4 zeigt eine Skizze der Rühranlage. Auf der Pfanne befindet sich

ein gut abdichtender Deckel mit einem Rührwerk, durch dessen zentrale Bohrung Erdgas in die Schmelze geleitet wird. Kalk wird kontinuierlich in den Rührkreis der Anlage gefördert, in die Schmelze eingetragen, von der Strömung mitgeführt und schließlich nach einer die Betriebsart kennzeichnenden Verweilzeit in der am Pfannenrand aufgeböschten Schüttung abgesetzt. Auf ihrem Weg durch die Schmelze reagieren die Kalkpartikel mit gelöstem Schwefel unter Bildung fester Oberflächenschichten aus Kalziumsulfid. Der Kalk gleicht also einem Schöpfrad, das fortlaufend Schwefel aus der Schmelze in die Schlacke fördert. Erdgas und seine Crackprodukte bewirken scharf reduzierende Bedingungen und beschleunigen damit den Ablauf der Entschwefelungsreaktion. Die Rührentschwefelungsanlage stellt somit einen vergleichsweise einfachen, nahezu isotherm arbeitenden Rührreaktor mit kontinuierlicher Reaktionsmittelzugabe dar.

Die nach dem Rührverfahren erzielten Betriebsergebnisse sind in Bild 5 dargestellt. Es handelt sich hierbei um die Entschwefelung von 165-t-Schmelzen. In dem Bild ist der Schwefelgehalt der Schmelze in Abhängigkeit von der Rührzeit aufgetragen. Die offenen Punkte bezeichnen Schwefelanfangswerte, die geschlossenen Punkte die erreichten Endwerte. Auf Zwischenwerte wurde zugunsten der Übersichtlichkeit verzichtet. Das Diagramm ist so zu lesen, daß bei einem Anfangsschwefelgehalt von 0,100 Gew.-% ein Endwert von 0,010 Gew.-% nach einer Rührzeit von 24 Minuten erreicht wird. Beträgt der Ausgangsgehalt dagegen nur 0,050 Gew.-% Schwefel, dann ist eine Rührzeit von 24 minus 8 gleich 16 Minuten erforderlich.

Für das Verständnis der Entschwefelungskinetik sind folgende Betriebsergebnisse von ausschlaggebender Bedeutung:

1. Die Schwefelabbau-Kurve stellt eine Exponentialkurve dar; die daraus abgeleitete Entschwefelungsgeschwindigkeit ist infolgedessen dem momentanen Schwefelgehalt direkt proportional und unabhängig vom Schwefelausgangsgehalt.

2. Im Temperaturbereich von 1250 bis 1400° C und üblichen Schwefelausgangsgelalten unter 0,070 % wurde kein Einfluß der Temperatur auf die Schwefelabbaukurve gefunden. Stahleisen und Thomaseisen verhielten sich gleichartig.
3. Bei Schwefelausgangsgelalten $> 0,100$ % und vergleichsweise niedrigen Schmelzentemperaturen liegen die erzielten Endwerte deutlich im oberen Bereich der Streuung nach Bild 5.

Diese Ergebnisse sollen als Richtschnur für die Entwicklung eines geeigneten kinetischen Reaktionsmodells dienen.

Der allgemein gültige Ansatz für die Entschwefelungsgeschwindigkeit ist in Bild 6 formelmäßig angegeben. Die Entschwefelungsgeschwindigkeit entspricht der Summe aller Schwefelströme, die zu dem gewählten Zeitpunkt auf die in der Schmelze suspendierten Kalkkörner gerichtet sind. Um diese Summation durchführen zu können, werden folgende, vereinfachende Annahmen getroffen:

1. Die intensive Rührung der Schmelze sorgt für eine homogene Verteilung des in der Schmelze gelösten Schwefels.
2. Die Kalkkörner sind gleich groß und werden der Einfachheit halber als Kugeln mit dem mittleren Radius \bar{r} angesehen.
3. Die Rührpfanne verhält sich wie ein Differentialreaktor, so daß der Durchgang eines Kalkkorns durch die Schmelze bei praktisch konstantem Schwefelgehalt erfolgt. Die Bedeutung und die Berechtigung dieser Annahme wird später noch erörtert.

Unter diesen Voraussetzungen erhält man die sehr einfache, in Bild 6 angegebene Gleichung für die Entschwefelungsgeschwindigkeit. Diese Beziehung weist zwei Terme auf: Der erste Term entspricht dem Beladungszustand der Schmelze mit Kalk; er hängt von der Betriebsart des Reaktors ab. Der zweite Term kennzeichnet das Mikrogesehen am Einzelkorn, das von dem geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Entschwefelungsreaktion ge-

steuert wird. Derartig zweiteilige Gleichungen besitzen eine weitgehende Allgemeingültigkeit und treten deshalb bei der Beschreibung technischer Reaktionsgeschwindigkeiten immer wieder auf.

Für beide Terme müssen nun geeignete Modelle entwickelt werden: Nach der makroskopischen Modellvorstellung werden die im gleichmäßigen Strom zugeführten Kalkkörner eine charakteristische Zeitdauer t_v in der Schmelze getaucht und anschließend in der Schlacke abgesetzt. Im stationären Betriebszustand ist die Anzahl der in der Schmelze gespeicherten Kalkkörner n zeitlich konstant. Die Anzahl n folgt unmittelbar aus einer einfachen Kontinuitätsbetrachtung. Um wesentliche Anlaufvorgänge in der Beladung der Schmelze mit Kalk ausschließen zu können, muß die Randbedingung

$$\text{Tauchzeit } t_v \ll \text{Rührzeit } t_R$$

erfüllt sein. Diese Einschränkung ist mit der Betriebsbedingung für einen Differentialreaktor identisch.

Wendet man sich dem Reaktionsablauf am einzelnen Kalkkorn zu, so sind zunächst die summarischen Entschwefelungsreaktionen zu diskutieren, die in Bild 8 aufgeführt sind: Bei der Umwandlung von Kalziumoxid in Kalziumsulfid wird Sauerstoff frei, der nach Reaktionsgleichung a) mit gelöstem Kohlenstoff unter Bildung von Kohlenmonoxid reagiert; als weitere Reaktanden kommen Wasserstoff und Crackprodukte des Erdgases in Betracht. In jedem Fall wird hierbei Sauerstoff über die Gasphase aus dem Reaktionssystem abgeführt. Als weiterer Reaktand kommt Silizium in Frage. In diesem Fall werden auf dem Kalkkorn Kalziumsilikate entsprechend Reaktion b) ausgefällt. Über den Anteil der Reaktionen a) und b) an der Entschwefelung liegen keine genauen Informationen vor. Die weitere Analyse der Entschwefelungskinetik wird zeigen, daß diese Information allerdings auch nicht unbedingt erforderlich ist.

Nach den Gleichungen a) und b) sind an der Reaktion jeweils vier Phasen beteiligt. Diffusionsvorgänge werden infolgedessen

einen ausschlaggebenden Einfluß auf die Entschwefelungskinetik ausüben. Die Proportionalität zwischen Entschwefelungsgeschwindigkeit und momentanem Schwefelgehalt sowie der geringe Temperatureinfluß legen den Schluß nahe, daß Diffusionsvorgänge durch eine Grenzschicht geschwindigkeitsbestimmend sein könnten. Die von Schmelzballen eingefangenen und mitgeführten Kalkkörner besitzen einen Auftrieb und damit eine Relativbewegung zur umgebenden Schmelze. Dabei bildet sich eine Flüssigkeitsgrenzschicht aus, durch die Schwefel an die Kalkkornoberfläche diffundiert. Man erhält für den Schwefeldiffusionsstrom

$$J_{S,t} = - 4 \pi \bar{r}^2 \cdot D_S \cdot \frac{[S]_t - [S]_{i,t}}{\delta} \cdot \frac{p_{Fe}}{100} \cdot$$

Im Folgenden seien die Diffusionsvorgänge durch die Grenzschicht etwas genauer betrachtet. Die Überlegungen konzentrieren sich zunächst auf Reaktion a), dann auf Reaktion b). Das Ziel besteht darin zu zeigen, daß für die technische Entschwefelung in beiden Fällen die Schwefelkonzentration in der Grenzfläche Festkörper/Schmelze $[S]_{i,t}$ klein gegenüber $[S]_t$ ist, so daß sie in guter Näherung gleich Null gesetzt werden kann.

Es sei also angenommen, daß die Entschwefelung ausschließlich nach Reaktion a) abläuft, als ob Silizium nicht in der Schmelze vorhanden sei. Unter dieser Bedingung ist der Schwefeldiffusionsstrom mit einem stöchiometrisch gleich großen, jedoch entgegengerichteten Sauerstoffdiffusionsstrom gekoppelt. Im Schmelzeninneren wird Sauerstoff als CO oder H₂O in Gasblasen überführt und damit aus dem Reaktionssystem herausgenommen. Der Konzentrationsverlauf von Sauerstoff und Schwefel durch die Grenzschicht ist in Bild 9 skizziert. Bei überwiegendem Reaktionswiderstand in der Grenzschicht befinden sich die Festkörperphasen praktisch im thermodynamischen Gleichgewicht. Da weiterhin die wechselseitigen Löslichkeiten von CaS und CaO klein sind, kann ihren Aktivitäten in der Grenzfläche Festkörper/Schmelze jeweils der Wert gleich eins zugeschrieben werden. Unter Berücksichti-

gung dieser Bedingungen kann die Gleichung für den Schwefeldiffusionsstrom in eine Form überführt werden, in der nur noch "bulk phase"-Konzentrationen auftreten. Auf Grund dieser Gleichung folgt unmittelbar, daß für den technisch wesentlichen Konzentrations- und Temperaturbereich bei der Erdgasspülung

$$[S]_t - [S]_{i,t} \approx [S]_t$$

gesetzt werden kann. Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich in der Grenzfläche Festkörper/Schmelze infolge der dort über dem Gleichgewicht liegenden Sauerstoffkonzentration Gasblasen bilden können. Die Diffusionswege werden damit für Sauerstoff kleiner mit der Folge, daß auch $[S]_{i,t}$ noch weiter abnimmt.

Betrachtet man nun die Entschwefelungsreaktion **b)**, so sind Schwefel- und Siliziumdiffusion gleichgerichtet und entsprechend dem stöchiometrischen Umsatz miteinander gekoppelt, Bild 10. Da für technische Schmelzen die Ungleichung

$$[Si] \gg [S]$$

immer erfüllt ist, kann man Silizium als Majoritätsträger ansehen, dessen Konzentration über die Diffusionsgrenzschicht kaum abfällt. Gleichgewichtsbetrachtungen für die Grenzfläche Festkörper/Schmelze führen wie im vorigen Abschnitt zu dem Schluß, daß auch hier gilt

$$[S]_{i,t} \ll [S]_t .$$

Als Ergebnis dieser Überlegungen ist festzuhalten, daß für die technische Entschwefelung unabhängig vom genauen Diffusionsvorgang $[S]_{i,t}$ gegenüber $[S]_t$ praktisch ohne Fehler vernachlässigt werden kann. Damit ist auch der mikroskopische Reaktionsschritt quantitativ gefaßt.

Beim Zusammenbau des makroskopischen und des mikroskopischen Modells erhält man bei geschwindigkeitsbestimmender Diffusion von Schwefel durch die Flüssigkeitsgrenzschicht die in Bild 7 angegebene Endformel für die technische Entschwefelungsgeschwindigkeit. Die Entschwefelungsgeschwindigkeit ist der Beladungsstromdichte direkt und dem Kalkkornradius umgekehrt proportional. Beide Abhängigkeiten wurden qualitativ im Betriebsversuch bestätigt. Faßt man für identische Betriebsbedingungen konstante Größen in dem Term k zusammen, so folgt exakt die aus den Versuchen empirisch ermittelte Entschwefelungsgleichung und nach Integration auch das exponentielle Zeitgesetz.

Die Temperaturabhängigkeit von k ist im wesentlichen durch die Temperaturabhängigkeit von D_s gegeben. Eine Neuauswertung von Literaturdaten führte zu einer Aktivierungsenergie von 11,6 Kcal/mol für den Diffusionskoeffizienten. Dieser Wert ist ziemlich klein, so daß durch Temperatursteigerung nur eine sehr mäßige Beschleunigung des Schwefelabbaus zu erzielen ist. Dieses Ergebnis stimmt mit den eigenen Messungen und den Erfahrungen an zahlreichen anderen Stellen überein.

Die Grenzschichtdicke δ kann mit Hilfe der Sherwood-Zahl berechnet werden. Zur Bestimmung dieser Größe eröffnen sich zwei Möglichkeiten: Zunächst kann man annehmen, daß die Kalkpartikel eine ungestörte Relativbewegung zur Schmelze ausführen. Für diesen Fall der schleichenden Bewegung sind exakte Lösungen der Stoffübergangsgleichung entwickelt worden. Man erhält

$$Sh = 6,9 .$$

Bei genauerer Betrachtung des Vorganges ist allerdings zu erwarten, daß der Stoffübergang durch die Turbulenz in der Schmelze beschleunigt wird. Infolgedessen wurden auch die empirischen Gleichungen von Calderbank und von Weinspach für den Stoffaustausch flüssig/fest in Rührreaktoren benutzt. Die Ergebnisse lauten

$$Sh = 2,8 \quad \text{und} \quad Sh = 2,2 .$$

Diese Werte sind unerwarteterweise noch kleiner als das Ergebnis der vorherigen Rechnung unter Annahme einer ungestörten, schleichenden Bewegung. Hieraus kann man nur den Schluß ziehen, daß die in der Roheisenschmelze infolge Rührung dissipierte Energie nicht ausreicht, um den Stoffübergang wesentlich zu beschleunigen. Unter diesen Bedingungen erscheint es realistisch, das erste Ergebnis um etwa 10 % aufzurunden und mit einem Wert von

$$Sh = 7,5$$

weiter zu rechnen. Die Diffusionsgrenzschichtdicke ergibt sich dann zu

$$\delta = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ cm.}$$

Als einzige unbekannte Größe ist allein die mittlere Tauchzeit der Kalkkörner t_v übrig geblieben. Da sich keine Möglichkeit zu ihrer Berechnung oder plausiblen Abschätzung eröffnet, ist es zweckmäßig, diese Größe als Anpassungsparameter der Modellrechnung an die Betriebsergebnisse zu benutzen. Man erhält

$$t_v = 30 \text{ Sekunden.}$$

Den Ableitungen liegt die Annahme zugrunde, daß sich die Rührpfanne wie ein Differentialreaktor verhält, also die Ungleichung $t_v \ll t_R$ gültig ist. Ein Vergleich der berechneten Tauchzeit mit der Schwefelabbaukurve in Bild 5 zeigt, daß diese Ungleichung erfüllt ist. Die Passung zwischen Modellrechnung und Betriebsergebnissen ist also zufriedenstellend.

An dieser Stelle sei noch angemerkt, daß eine geschwindigkeitsbestimmende chemische Reaktion in der Phasengrenze Reaktionsschicht/Schmelze oder Reaktionsschicht/Kalk ebenfalls zu einem exponentiellen Zeitgesetz führt. Phasengrenzreaktionen verlaufen jedoch meist mit vergleichsweise großen Aktivierungsenergien, so daß eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Entschwefelungsreaktion beobachtet werden sollte. Die Betriebsergebnisse geben hierfür jedoch keinen Hinweis.

Mit dem entwickelten Reaktionsmodell steht ein Betriebsergebnis allerdings nicht in Übereinstimmung: nämlich die Beobachtung, daß bei außergewöhnlich großen Schwefelgehalten und niedrigen Temperaturen die Entschwefelungsgeschwindigkeit langsamer verläuft als

erwartet. Es liegt der Schluß nahe, daß dann ein anderer Reaktionsteilschritt den Ablauf der Entschwefelung steuert. Bei großen Schwefelgehalten bilden sich innerhalb der Verweilzeit vergleichsweise dicke Reaktionsschichten auf den Kalkkörnern aus. In diesem Fall wird die Festkörperdiffusion zum geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Reaktion.

Das Wachstum von Reaktionsschichten erfolgt nach dem parabolischen Zeitgesetz, wenn die Aktivitäten der Reaktanden in den Grenzflächen der Schicht fest eingestellt sind. Diese Bedingung ist für einen Differentialreaktor hinreichend erfüllt. Die das Wachstum der Schicht kennzeichnende rationelle Reaktionskonstante wurde in Laborversuchen bestimmt. Zu diesem Zweck wurden dicht gesinterte Kalkstäbe in schwefelhaltige Roheisenschmelzen eingetaucht und die in vorgegebenen Zeiten aufgewachsenen Schichten mikroskopisch ausgemessen. Bild 12 zeigt zwei Schliffbilder von Reaktionsschichten, die sich in siliziumfreien und in siliziumhaltigen Schmelzen bilden. Bei Anwesenheit von Silizium befindet sich zwischen der CaS-Außenschicht und dem Kalkkern eine Silikatzwischen-schicht. In Bild 13 ist die Kalziumsulfid-Schichtdicke in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Zeit aufgetragen. Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß das parabolische Zeitgesetz erwartungsgemäß gültig ist. Außerdem zeigt sich, daß abnehmende Sauerstoffgehalte zu ansteigenden Wachstumsgeschwindigkeiten führen.

Kehrt man zur Modellrechnung zurück, so ist zu beachten, daß der Diffusionsstrom $j_{S,t}$ bei geschwindigkeitsbestimmender Festkörperdiffusion innerhalb der Verweilzeit t_v absinkt, da die Reaktionsschichtdicke anwächst. Infolgedessen muß eine Integration von $j_{S,t}$ über t_v vorgenommen werden. Einzelheiten der Rechnung für das Reaktionsmodell II findet man in Bild 14.

Aus der Endgleichung geht hervor, daß auch bei steuernder Festkörperdiffusion die Entschwefelungsgeschwindigkeit der Beladungsstromdichte direkt und dem Kalkkornradius umgekehrt proportional ist. Demgegenüber ergeben sich hier andere Abhängigkeiten von der Verweilzeit und von der momentanen, in die Größe $k_{R,t}$ eingehenden Schwefelkonzentration. Der Unterschied rührt daher, daß die Dicke der Diffusionsgrenzschicht zeitlich konstant ist, die der Reaktionsschicht dagegen zunimmt.

In der Endgleichung für die Entschwefelungsgeschwindigkeit bei steuernder Festkörperdiffusion stellt t_v wiederum den einzigen Anpassungsparameter dar. Die Modellrechnung steht mit den Betriebsergebnissen bei hohen Schwefelgehalten in ausreichender Übereinstimmung, wenn für die Tauchzeit

$$t_v = 78 \text{ Sekunden}$$

eingesetzt wird. Dieser Wert ist um den Faktor 2,6 größer als die für geschwindigkeitsbestimmende Grenzschichtdiffusion ermittelte Tauchzeit. In Anbetracht der eingeführten weitgehenden Vereinfachungen und der möglicherweise nicht unerheblichen Fehler in den benutzten Stoffdaten muß diese Diskrepanz noch immer als eine durchaus gute Übereinstimmung bezeichnet werden.

In Bild 15 sind die berechneten Entschwefelungsgeschwindigkeiten für geschwindigkeitsbestimmende Grenzschichtdiffusion und für geschwindigkeitsbestimmende Festkörperdiffusion in Abhängigkeit vom momentanen Schwefelgehalt eingetragen. Es zeigt sich, daß bei etwa 0,050 % Schwefel die Reaktionsgeschwindigkeiten gleich groß sind. Bei kleineren Werten steuert die Grenzschichtdiffusion, bei größeren die Festkörperdiffusion den Reaktionsablauf.

Bisher sind die beiden Teilschritte der Entschwefelungsreaktion für sich allein betrachtet worden. In Wirklichkeit sind aber Grenzschichtdiffusion und Festkörperdiffusion in einer Reaktionsfolge hintereinandergeschaltet. Das Kopplungsglied ist die Schwefelkonzentration $[S]_{i,t}$ in der Grenzfläche Festkörper/Schmelze. Für den ersten Teilschritt - die Grenzschichtdiffusion - gilt deshalb

$$\left(\frac{dS}{dt} \right)_t = v_1 = -k \{ [S]_t - [S]_{i,t} \} \quad .$$

Weiterhin folgt für die Festkörperdiffusion als nachgeschaltetem Teilschritt

$$\left(\frac{dS}{dt} \right)_t = v_2 = -Z (k_R, [S]_{i,t})^{1/2}$$

mit Z als konstanter Abkürzungsgröße.

Beide Teilschritte verlaufen mit gleicher Geschwindigkeit

$$v_1 = v_2 \quad .$$

Aus dieser Bedingung kann für vorgegebene Schwefelgehalte in der Schmelze der Grenzflächengehalt $[S]_{i,t}$ nach iterativen Methoden berechnet werden. Mit dem Ergebnis folgt dann nach einer der obigen Gleichungen die Entschwefelungsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung beider Teilschritte der Reaktion. Das Ergebnis derartiger Kopplungsrechnungen ist als durchgezogene Linie in das Bild 15 eingetragen. Man stellt eine gute Übereinstimmung mit den Betriebsergebnissen fest. Es sei noch auf ein besonders wichtiges Detail hingewiesen: Die Aktivierungsenergie für die Festkörperdiffusion beträgt nahezu 80 kcal/Mol. Mit steigender Temperatur wird der Transport durch die Reaktionsschicht also beträchtlich beschleunigt. Infolgedessen sollten Roheisenschmelzen mit sehr großen Schwefelgehalten bei möglichst hoher Temperatur entschwefelt werden, um die Begrenzung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Festkörperdiffusion aufzuheben.

Soweit der gegenwärtige Stand unseres Wissens über den Ablauf der Entschwefelung im Rührreaktor. Es sollen nun noch einige Gedanken darüber angeschlossen werden, welche Maßnahmen zur Optimierung des Verfahrens aus der entwickelten Modellvorstellung abgeleitet werden können. Unter zahlreichen Ansatzpunkten sei nur einer genauer betrachtet: Es leuchtet unmittelbar ein, daß eine wesentliche Erhöhung der Entschwefelungsgeschwindigkeit und eine Einsparung von Kalk dadurch möglich sind, daß man die Tauchzeit der Kalkpartikel in der Schmelze erhöht. Ein optimaler Grenzfall ist erreicht, wenn der gesamte geförderte Kalk in die Schmelze untergetaucht wird und bis zum Ende der Rührbehandlung auch getaucht bleibt. Es soll hier nicht nach technischen Realisierungsmöglichkeiten dieses Gedankens gesucht werden, sondern allein aufgrund der bereits mitgeteilten Daten rechnerisch abgeschätzt werden, welche Verbesserungen grundsätzlich zu erwarten sind.

Die Betriebsart des Reaktors, die wir nun im Auge haben, sei im Unterschied zu der bisher erörterten Betriebsart I mit Betriebs-

art II bezeichnet. Der Ausgangsschwefelgehalt betrage 0,100 Gew.-%. Die Beladungsstromdichte mit Kalk sei genau so groß wie bei Betriebsart I. Der geförderte Kalk werde verabredungsgemäß vollständig getaucht und bleibe getaucht bis zum Ende des Prozesses. Gefragt sei nach der Geschwindigkeit der beiden Teilschritte der Entschwefelungsreaktion in Abhängigkeit vom momentanen Schwefelgehalt und nach der Schwefelabbaukurve. Die mathematische Analyse gestaltet sich für den Fall der Festkörperdiffusion ziemlich verwickelt. Deshalb wird hier auf eine detaillierte Analyse verzichtet und das Ergebnis anhand von Diagrammen erläutert.

Für die Betriebsart II zeigt Bild 16 den Verlauf der Geschwindigkeit der Teilreaktionen und der Gesamtreaktion in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt. Betrachtet sei zunächst der für die Grenzschichtdiffusion gültige Kurvenzug: Mit steigender Beladung der Schmelze mit Kalk nimmt die Geschwindigkeit zu, erreicht ein Maximum und fällt zügig, das Gleichgewicht weit vorausahnend, auf Null zurück. In der Betriebsart II ist die Rührpfanne natürlich nicht mehr als Differentialreaktor zu beschreiben, da das frühzeitig untergetauchte Kalkkorn das gesamte Reaktionsgeschehen bis zum Ende des Prozesses miterlebt. Außerdem folgt, daß der Kurvenverlauf vom Ausgangsgehalt an Schwefel abhängt. Dieses Ergebnis ist darauf zurückzuführen, daß ein bestimmter Schwefelgehalt $[S]_x$ je nach Ausgangsgehalt bei verschiedenen Beladungszuständen der Schmelze durchschritten wird. Verfolgt man nun den Kurvenzug für die Geschwindigkeit der Festkörperdiffusion, so weist sie einen steilen Rücken mit einem weit auf kleine Schwefelgehalte verschobenen Maximum auf, um dann sehr steil auf Null in die Gleichgewichtskonzentration abzufallen. Bei diesem Teilschritt der Reaktion sind große Geschwindigkeiten auch in der Nähe des Gleichgewichtes möglich, solange die Reaktionsschicht genügend dünn ist. Diese Forderung wird durch das Angebot von frischem Kalk erfüllt. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion folgt oberhalb 0,040 % Schwefel der Kurve für die Festkörperdiffusion; unterhalb 0,010 % Schwefel der für Grenzschichtdiffusion.

Der Erfolg des nicht ausgeführten und vielleicht auch gar nicht ausführbaren Experiments zeigt sich in Bild 17: Beim Übergang von Betriebsart I auf Betriebsart II wird die Rührzeit bei glei-

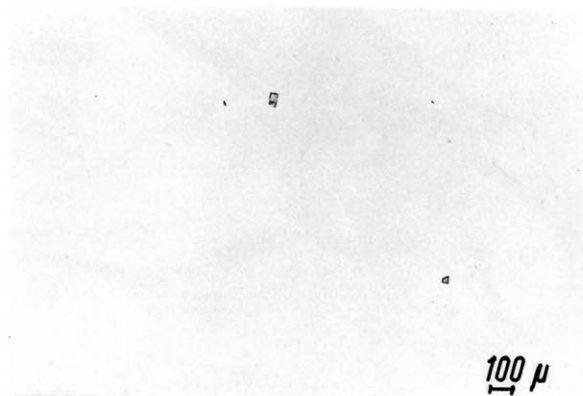
chem Ausgangs- und Schwefelendwert von 35 Minuten auf 10 Minuten gesenkt. Außerdem fällt der Kalkverbrauch von 2880 auf 825 kg, also auf etwa ein Drittel.

Welche Verbesserungen sind darüber hinaus noch zu erreichen? Man könnte überlegen, ob es sinnvoll ist, einen einmaligen Kalksatz in die Schmelze einzurühren und getaucht zu halten, also auf die kontinuierliche Förderung von Kalk zu verzichten. Die Frage sei genauer so gestellt, daß nach der Kalkmenge gesucht wird, die bei einmaliger Zugabe getaucht werden muß, um in der gleichen Zeit den gleichen Endschwefelgehalt von 0,005 % wie bei Betriebsart II zu erzielen. Diese Reaktorbetriebsart soll mit III bezeichnet werden. Die Rechnung ergibt, daß hierfür ein Kalksatz von 500 kg erforderlich ist, also eine nochmalige Kalkeinsparung resultiert. Aus Bild 18 gehen die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen und der Gesamtreaktion hervor. Für die Grenzschichtdiffusion ergibt sich hier wie bei Betriebsart I eine Linearbeziehung zwischen Geschwindigkeit und momentanem Schwefelgehalt. Die Kurve für die Festkörperdiffusion beginnt im Unendlichen, da zu Reaktionsbeginn die Schichtdicke gleich Null ist; sie fällt mit abnehmender Schwefelkonzentration sehr steil ab, nimmt dann einen flachen Verlauf um schließlich in nächster Nähe der Gleichgewichtskonzentration auf Null abzufallen. Der Verlauf der Gesamtreaktion wird nur in den extremen Konzentrationsbereichen von der Grenzschichtdiffusion bestimmt, im gesamten mittleren Bereich regiert die Festkörperdiffusion.

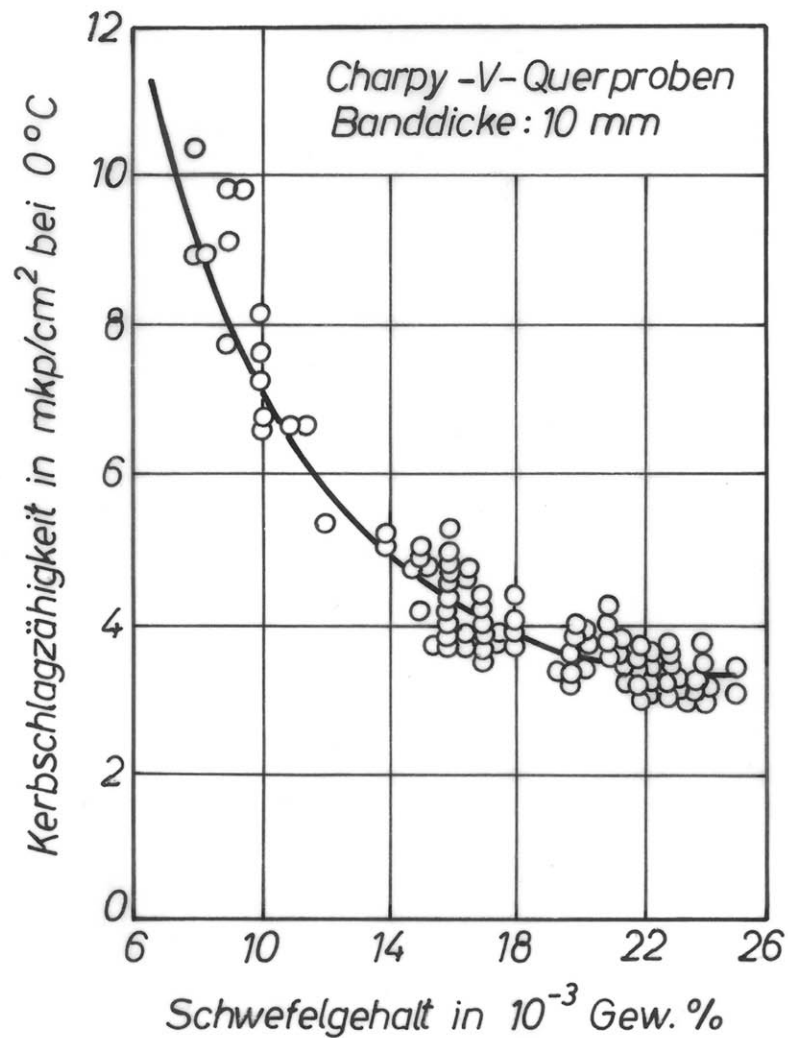
Zur Beurteilung dieser Reaktorbetriebsart sei noch einmal zu Bild 17 zurückgekehrt: Wie gefordert werden nach Betriebsart III 0,005 % Schwefel in 10 Minuten erreicht. Hierfür ist ein reduzierter Kalksatz von 500 kg notwendig, der allerdings sofort untergetaucht werden muß. Weiterhin zeigt sich, daß bei dieser Betriebsart die Schwefelabbaukurve am steilsten verläuft. Die Betriebsart III ist damit allen anderen Betriebsarten überlegen.



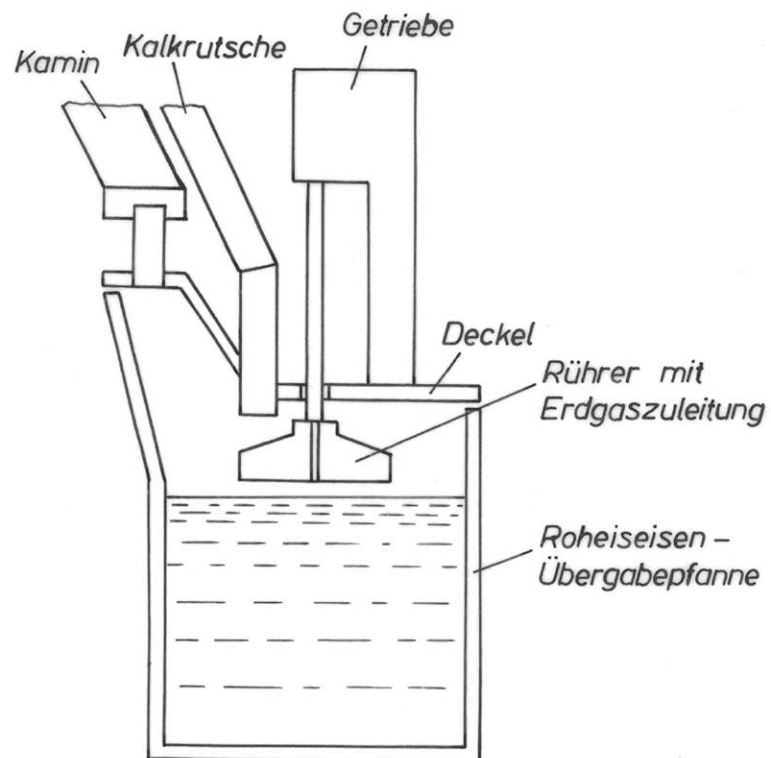
0 % Titan



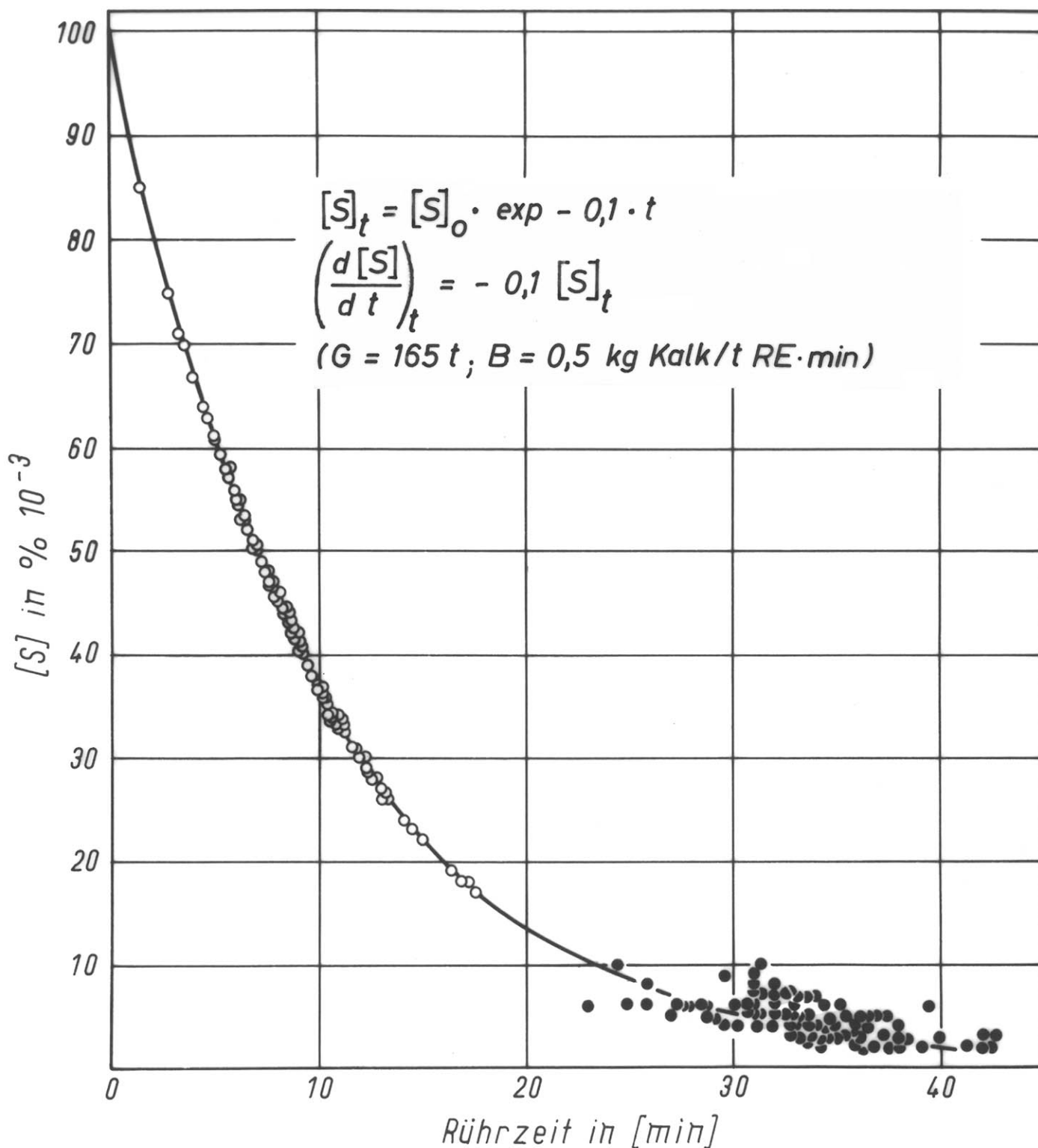
0,14 % Titan



Einfluß des Schwefelgehaltes auf die
Kerbschlagzähigkeit von Warmbreitband
(Novar[®] X 70 - X 75 PR)



*Rühranlage zur Entschwefelung von
Roheisenschmelzen*



Entschwefelung von Roheisenschmelzen
 mit Kalk und Erdgas nach dem Rührverfahren

Makroskopisches Modell

Voraussetzung: Kalkstrom zeitlich konstant

$$n_t = n = \frac{\dot{G}_{CaO}}{\frac{4}{3} \pi \bar{r}^3 \cdot \rho_{CaO}} \cdot t_v = \text{const}$$

Bedingung: $t_v \ll t_R$ (Differentialreaktor)

Entschwefelungsgeschwindigkeit:

$$\left(\frac{d[S]}{dt} \right)_t = \frac{100}{\frac{4}{3} \pi \bar{r}^3 \cdot \rho_{CaO}} \cdot B \cdot t_v \cdot \dot{j}_{S,t}$$

$$B \equiv \frac{\dot{G}_{CaO}}{G}$$

Entschwefelungsgeschwindigkeit

$$\left(\frac{dm_s}{dt} \right)_t = \left(\frac{d[S]}{dt} \right)_t \cdot \frac{G}{100} = \sum_{z=1}^{z=n} \dot{j}_{s,z,t}$$

Vereinfachungen:

- 1.) Homogene Schwefelverteilung
- 2.) Gleichkorn - Kalk
- 3.) Differentialreaktor

$$\left(\frac{d[S]}{dt} \right)_t = \underbrace{\frac{100}{G} \cdot n_t}_{\text{makrosk. Modell}} \cdot \underbrace{\dot{j}_{s,t}}_{\text{mikrosk.}}$$

Entschwefelungsreaktionen



$$a_{CaO} = 1; \quad a_{CaS} = 1; \quad 4 \text{ Gew.-% C}$$

$$[S]_{GL} = 2,2 \cdot 10^{-3} \cdot p_{CO}$$



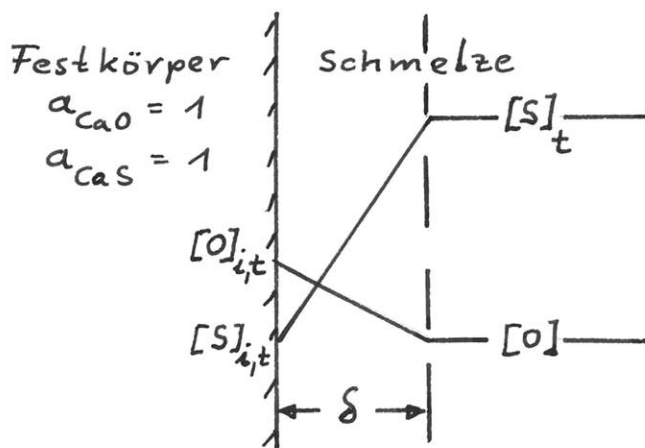
$$a_{CaO} = 1; \quad a_{CaS} = 1; \quad a_{3CaO \cdot SiO_2} = 1$$

$$[S]_{GL} = \frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{[Si]^{1/2}}$$

Mikroskopisches Modell I

Geschwindigkeitsbestimmende Grenzschichtdiffusion

a) Kopplung von [O]- und [S]-Diffusion



Randbedingungen:

$$\dot{j}_{S,t} = - \frac{M_S}{M_O} \cdot \dot{j}_{O,t}$$

$$[O]_{i,t} = K \cdot [S]_{i,t}$$

$$\dot{j}_{S,t} = - 4\pi \bar{r}^2 \left(\frac{1}{1 - \frac{M_O}{M_S} \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{D_S}{D_O}} \right) \cdot D_S \cdot \frac{[S]_t - \frac{[O]}{K}}{\delta} \cdot \frac{p_{Fe}}{100}$$

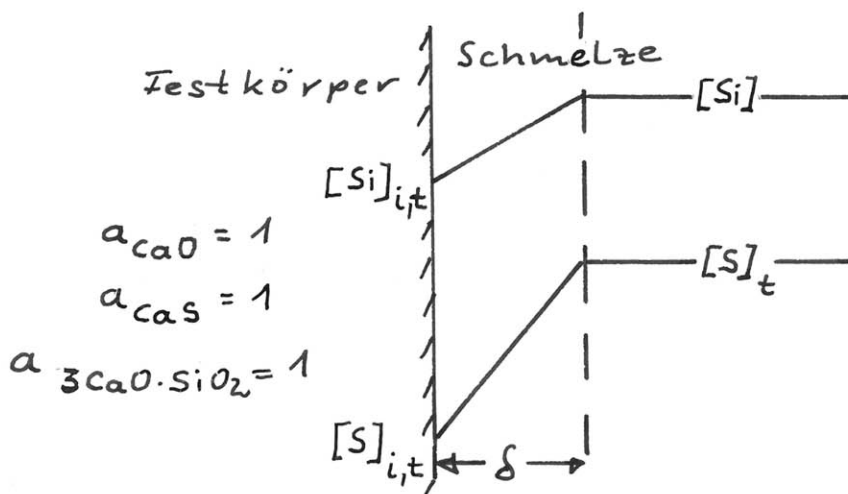
1300°C : $K \sim 5$; $D_S < D_O$
 $[O] \sim 2 \cdot 10^{-3} \%$ bei $p_{CO} = 1 \text{ atm}$
 $[O] \sim 10^{-4} \%$ bei Erdgas

$$\dot{j}_{S,t} = - 4\pi \bar{r}^2 \cdot D_S \cdot \frac{[S]_t}{\delta} \cdot \frac{p_{Fe}}{100}$$

Mikroskopisches Modell I

Geschwindigkeitsbestimmende Grenzschichtdiffusion

b) Kopplung von [Si]- und [S]-Diffusion



$$\dot{j}_{S,t} = \frac{2 M_S}{M_{Si}} \dot{j}_{Si,t}$$

Mit $D_{Si} \sim D_S$ folgt

$$[Si] - [Si]_{i,t} = \frac{1}{2,3} ([S]_t - [S]_{i,t}).$$

Wenn $[Si] \gg [S]_t$,

folgt $[Si]_{i,t} \approx [Si]$.

$$[S]_{i,t} \approx \frac{1}{(K \cdot [Si])^{1/2}} \sim 2 \cdot 10^{-5} \%$$

bei 0,5% Si und 1300°C

$$\dot{j}_{S,t} = -4\pi \bar{r}^2 \cdot D_S \cdot \frac{[S]_t}{\delta} \cdot \frac{g_{Fe}}{100}$$

Modell I

Entschwefelungsgeschwindigkeit

$$\left(\frac{d[S]}{dt} \right)_t = - \frac{3B}{\bar{r}} \cdot \frac{p_{Fe}}{p_{CaO}} \cdot \frac{D_S}{\delta} \cdot t_v \cdot [S]_t$$
$$= - k \cdot [S]_t$$

$$k = \frac{3B}{\bar{r}} \cdot \frac{p_{Fe}}{p_{CaO}} \cdot \frac{D_S}{\delta} \cdot t_v$$

$$D_S = 6,45 \cdot 10^{-4} \exp - \frac{11600}{RT} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\delta = \frac{2\bar{r}}{Sh} \quad Sh \approx 7,5$$

$$1300^\circ \text{C}$$

$$B = 0,5 \text{ kg Kalk} / t_{RE} \cdot \text{min}$$

$$\bar{r} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$k = 0,1 \text{ min}^{-1}$$

$$\underline{t_v \approx 30 \text{ Sekunden}}$$

Mikroskopisches Modell II

Geschwindigkeitsbestimmende Festkörperdiffusion

$$\xi = (2 V_{\text{cas}} \cdot k_{R,t} \cdot t)^{1/2}$$

$$\int_0^{t_v} j_{S,t} dt = 4\pi \bar{r}^2 \cdot \xi_{t_v,t} \cdot c_S$$

$$\left(\frac{d[S]}{dt} \right)_t = -300 \frac{B}{\bar{r}} \cdot \frac{c_S}{s_{\text{CaO}}} \cdot (2 V_{\text{cas}} \cdot k_{R,t} \cdot t_v)^{1/2}$$

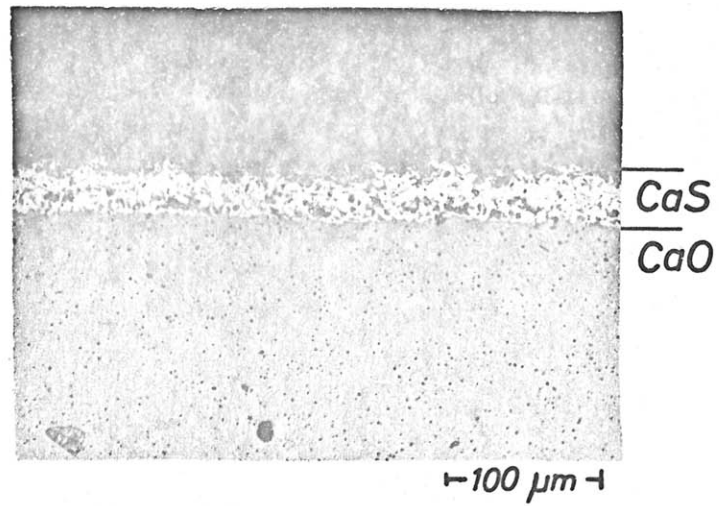
1300°C ; 0,5 % Si ; Erdgas

$$k_{R,t} = 2,60 \cdot 10^{-11} \left\{ 4,92 + \log [S]_t \right\} \text{ mol cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

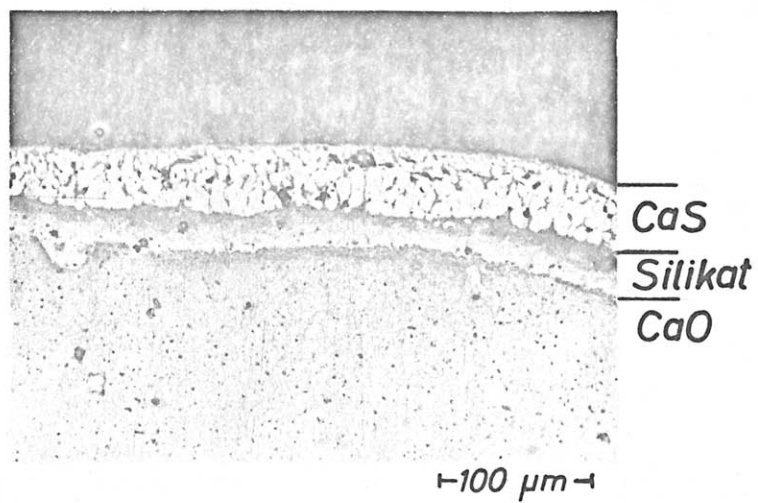
$$\left(\frac{d[S]}{dt} \right)_t = -2,52 \cdot 10^{-3} \left\{ 4,92 + \log [S]_t \right\}^{1/2} \text{ Gew\% min}^{-1}$$

mit

$$t_v = 78 \text{ Sekunden}$$

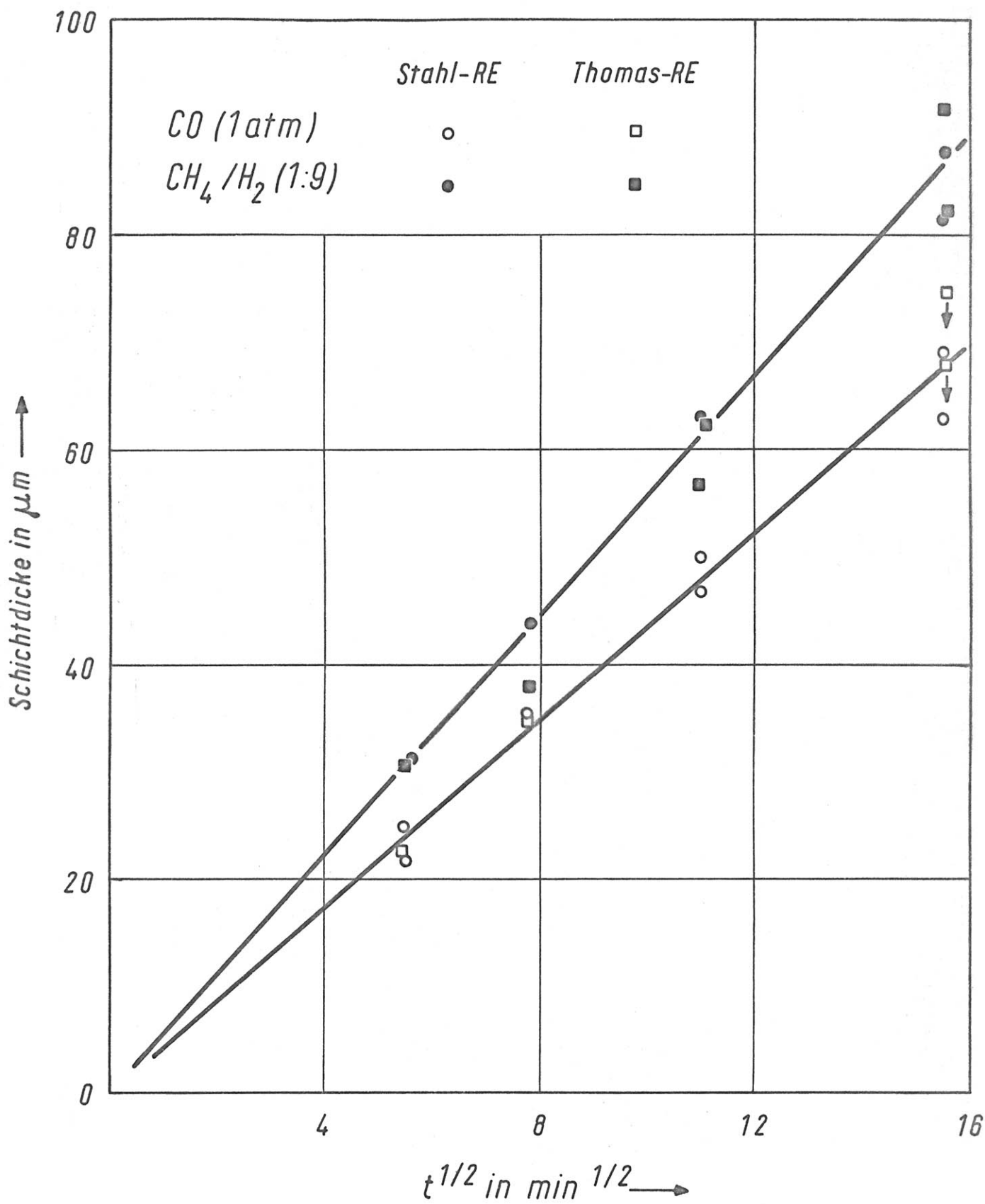


Si-freie Schmelze



Si-haltige Schmelze

Reaktionsschichten auf Kalk



Wachstum von CaS -Schichten auf CaO
 (0,100% S; C-Tiegel; 1300°C)